

#1 1/2  
11/7/01  
C. McKinney

PATENT

JC918 U.S. PTO  
09/804081  
03/13/01

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of  
Fumihiko ARAKAWA et al.

Serial No.: New Application

Group Art Unit: Unassigned

Filed: March 13, 2001

Examiner: Unassigned

For: ANTIREFLECTION FILM

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following country is hereby requested for the above-identified application and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

Japanese Pat. Appln. No. 2000-074347, filed March 16, 2000.

In support of this claim, a certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. 119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,

PARKHURST & WENDEL, L.L.P.

March 13, 2001

Date

RWP/mhs

Attorney Docket No. DAIN:580



Roger W. Parkhurst

Registration No. 25,177

PARKHURST & WENDEL, L.L.P.  
1421 Prince Street, Suite 210  
Alexandria, Virginia 22314-2805  
Telephone: (703) 739-0220

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

JC918 U.S. PTO  
09/804081  
03/13/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 3月16日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-074347

出 願 人

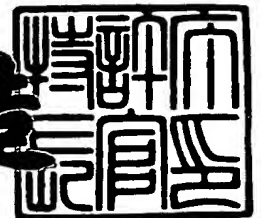
Applicant (s):

大日本印刷株式会社

2001年 2月16日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3008825

【書類名】 特許願

【整理番号】 P000316

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】 G02B 5/06

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

【氏名】 荒川 文裕

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

【氏名】 鈴木 裕子

【特許出願人】

【識別番号】 000002897

【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社

【代表者】 北島 義俊

【代理人】

【識別番号】 100111659

【弁理士】

【氏名又は名称】 金山 聡

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013055

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9808512

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 反射防止フィルム、偏光素子、および表示装置、ならびに反射防止フィルムの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電離放射線硬化性樹脂組成物の硬化物からなる透明層で構成され、前記透明層の一方の側の面には、光の波長以下のピッチの無数の微細凹凸が形成された凹凸部を有していることを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項 2】 前記透明層が透明基材フィルムで裏打されていることを特徴とする請求項 1 記載の反射防止フィルム。

【請求項 3】 前記透明層の表面硬度が、鉛筆硬度で H 以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の反射防止フィルム。

【請求項 4】 前記透明層よりは光の屈折率が低い樹脂組成物からなる層が、前記凹凸上に積層されている事を特徴とする請求項 1 ～ 3 いずれか記載の反射防止フィルム。

【請求項 5】 帯電防止性が付与されている事を特徴とする請求項 1 ～ 4 いずれか記載の反射防止フィルム。

【請求項 6】 偏光板上に、請求項 1 ～ 5 いずれか記載の反射防止フィルムが積層されていることを特徴とする偏光素子。

【請求項 7】 表示部の観察側に、請求項 1 ～ 5 いずれか記載の反射防止フィルム、または請求項 6 記載の偏光素子が積層もしくは配置されていることを特徴とする表示装置。

【請求項 8】 光の波長以下のピッチの無数の微細凹凸部が形成された凹凸型面を有する金型を準備し、前記型上に少なくとも前記型面の凹部を充填するに足る電離放射線硬化性樹脂組成物を適用し、その後、適用された樹脂組成物上を透明基材フィルムで被覆し、被覆後、前記透明基材フィルムと前記型との間の前記電離放射線硬化性樹脂組成物を硬化させて硬化物とし、その後、前記硬化物を前記型から離型することからなる反射防止フィルムの製造方法。

【請求項 9】 前記透明基材フィルムの被覆側が剥離性を有しており、前記の硬化させて硬化物とする際に、前記透明基材フィルムと前記硬化物とを剥離可

能に接着させ、前記硬化物を前記型から離型する際中、もしくは前後に、前記透明基材フィルムを剥離することを行なう事を特徴とする請求項 8 記載の反射防止フィルムの製造方法。

【請求項 1 0】 前記の硬化させて硬化物とする際に、前記透明基材フィルムと前記硬化物とを接着させ、前記硬化物を前記型から離型する際に、前記透明基材フィルムと前記硬化物とを共に離型することを特徴とする請求項 8 記載の反射防止フィルムの製造方法。

【請求項 1 1】 前記の凹凸型面を有する型を準備することが、感光性樹脂にレーザー光干渉法により型の凹凸を形成して原型を得たのち、めっき法により金属製スタンパーを得ることからなることを特徴とする請求項 8 ～ 1 0 いずれか記載の反射防止フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、種々の物品の表面で光が反射してまぶしいために、その物品の視認性が低下するのを防止するための反射防止フィルムに関するものである。

また本発明は、表面に有する光の波長以下のピッチの微細な凹凸構造により反射防止性が生じる反射防止フィルムに関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

液晶ディスプレイ、C R T (陰極線管) ディスプレイ、もしくはプラズマディスプレイ等のディスプレイは、それらディスプレイが表示する画像の視認性が高いことが要求されるが、ディスプレイ表面における外光の反射があると、視認性を著しく低下させるものである。

また、ディスプレイ以外でも、金属やガラスの光沢面等を有する建材は、不用意な光の反射が起きると通行する車両や人の妨げになることがある。

【 0 0 0 3 】

このような外光の反射によって生じる、表示画像の視認性の低下の問題の解消、および、建材等におけるいろいろな問題の解消のために、種々の反射防止フィ

ルムが提案されている。

代表的なものとして、特開平 9 - 8 0 2 0 5 号公報には、透明な基材、ハードコート層、および 2 層の反射防止用光学薄膜を順に形成した反射防止部材が記載され、1 層目の反射防止用光学薄膜としては、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、もしくは ITO 等が、2 層目の反射防止用光学薄膜としては、1 層目の反射防止用光学薄膜よりも屈折率の低い  $\text{SiO}_2$  や  $\text{MgF}_2$  等が用いられ、ハードコート層による傷付きやすさの解消、1 層目の反射防止用光学薄膜による帯電防止、および 1、2 層目の反射防止用光学薄膜による反射防止を図ることが行なわれるとしている。

#### 【0004】

しかし、上記の構成の反射防止部材においては、1 層目および 2 層目の反射防止用光学薄膜としては、いずれも、数十 nm の厚みが必要であり、スパッタ法等で薄膜を形成しようとする、時間がかかるため、加工速度が遅くなる欠点がある。

加えて、ITO 等の透明導電性薄膜は、透明性は優れているものの、耐腐食性が十分でない欠点がある。

さらに、上記の構成の反射防止部材では、人間が眩しいと感じる可視光領域（波長 450 nm ～ 650 nm）の赤色光側および青色光側の反射率が充分均一に低下しない、即ち、入射光の波長や入射角度によって反射防止性が変化するため、可視光全域での反射率低下が実現せず、色が変わったり、眩しさが残る。

さらに、取扱い時に生じる傷や汚れに対する備えが万全ではない。

#### 【0005】

ところで、例えば、透明アクリル樹脂フィルム等の表面に、光の波長以下のピッチの微細な凹凸パターンを形成した微細凹凸フィルムは、凹凸の底部ではアクリル樹脂がほとんどを占めるから、アクリル樹脂の光の屈折率そのもの（約 1.49）に限りなく近づき、凹凸の表面側に近づくほど、アクリル樹脂が占める割合が低下して、代わりに空気の割合が増加するから、屈折率が低下し、最も外側の表面近傍では空気の屈折率（1.0）に限りなく近づき、あたかも、光の屈折率が連続的に変化する層を多数積層したのと同様な効果を持つ事が知られている

【0006】

上記の微細凹凸フィルムを反射防止フィルムとして使用すると、干渉層を多層に積層した従来型のものに比べ、視角による色変化が少なく、構造的にも層が少なく簡素である等の利点を有している反面、表面がごく微細な凹凸からなっているために、傷がつきやすい欠点がある。

また、上記の凹凸フィルムを製造するには、可視光硬化性等の樹脂組成物（フォトレジスト）を用い、可視光レーザーの干渉を利用して、硬化部と未硬化部を生じさせ、溶解現像して微細な凹凸を生じさせる方法を採用しているため、露光、現像に時間がかかり、大量複製には向かなかった。また、原料として、このようなプロセスに向くよう、比較的分子量の低い樹脂組成物を用いており、硬化部においてもそれほど強固な状態が生じないため、表面の硬度も不十分であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明においては、上記の従来の技術において、透明導電性薄膜および低屈折率層形成に時間がかかり、加工速度が遅かった点、透明導電性薄膜の耐腐食性が十分でなかった点、および可視光全域での反射率が一定しない点を解消しようとするものである。

【0008】

【課題を解決する手段】

本発明においては、微細な凹凸形状を表面に有する金型を使用し、この金型表面に、硬化性樹脂組成物を接触させ、必要に応じて、透明基材で被覆した後に、硬化性樹脂組成物を硬化させ、硬化後、剥離することにより、従来未解決であった上記課題を解消して、表面に微細な凹凸を有するフィルムを得ることができた。

【0009】

第1の発明は、電離放射線硬化性樹脂組成物の硬化物からなる透明層で構成され、前記透明層の一方の側の面には、光の波長以下のピッチの無数の微細凹凸が形成された凹凸部を有していることを特徴とする反射防止フィルムに関するもの

である。

第 2 の発明は、第 1 の発明において、前記透明層が透明基材フィルムで裏打されていることを特徴とする反射防止フィルムに関するものである。

第 3 の発明は、第 1 または第 2 の発明において、前記透明層の表面硬度が、鉛筆硬度で H 以上であることを特徴とする反射防止フィルムに関するものである。

第 4 の発明は、第 1 ～第 3 いずれかの発明において、前記透明層よりは光の屈折率が低い樹脂組成物からなる層が、前記凹凸上に積層されている事を特徴とする反射防止フィルムに関するものである。

第 5 の発明は、第 1 ～第 4 いずれかの発明において、帯電防止性が付与されている事を特徴とする反射防止フィルムに関するものである。

第 6 の発明は、偏光板上に、第 1 ～第 5 いずれかの発明の反射防止フィルムが積層されていることを特徴とする偏光素子に関するものである。

第 7 の発明は、表示部の観察側に、第 1 ～第 5 いずれかの発明の反射防止フィルム、または請求項 6 記載の偏光素子が積層もしくは配置されていることを特徴とする表示装置に関するものである。

第 8 の発明は、光の波長以下のピッチの無数の微細凹凸部が形成された凹凸型面を有する金型を準備し、前記型上に少なくとも前記型面の凹部を充填するに足る電離放射線硬化性樹脂組成物を適用し、その後、適用された樹脂組成物上を透明基材フィルムで被覆し、被覆後、前記透明基材フィルムと前記型との間の前記電離放射線硬化性樹脂組成物を硬化させて硬化物とし、その後、前記硬化物を前記型から離型することからなる反射防止フィルムの製造方法に関するものである。

第 9 の発明は、第 8 の発明において、前記透明基材フィルムの被覆側が剥離性を有しており、前記の硬化させて硬化物とする際に、前記透明基材フィルムと前記硬化物とを剥離可能に接着させ、前記硬化物を前記型から離型する際中、もしくは前後に、前記透明基材フィルムを剥離することを行なう事を特徴とする反射防止フィルムの製造方法。

第 1 0 の発明は、第 8 の発明において、前記の硬化させて硬化物とする際に、前記透明基材フィルムと前記硬化物とを接着させ、前記硬化物を前記型から離型

する際に、前記透明基材フィルムと前記硬化物とを共に離型することを特徴とする反射防止フィルムの製造方法に関するものである。

第 1 1 の発明は、第 8 ～ 第 1 0 いずれかの発明において、前記の凹凸型面を有する型を準備することが、感光性樹脂にレーザー光干渉法により型の凹凸を形成して原型を得たのち、めっき法により金属製スタンパーを得ることからなることを特徴とする反射防止フィルムの製造方法に関するものである。

#### 【 0 0 1 0 】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の反射防止フィルム 1 は、例えば、図 1 ( a ) に示すように、透明基材フィルム 1 上に、光の波長以下のピッチの無数の微細凹凸が形成された凹凸部 2 を上面に有する透明層 3 を積層したものである。透明層 3 は、連続した層であることが普通だが、透明基材フィルム 1 を伴うときは、互いに離れた凸部の群からなっているもよい。

あるいは、反射防止フィルム 1 は、図 1 ( b ) に示すように、透明層 3 の表面の凹凸部 2 上に別の透明層からなる表面層 4 をさらに積層したものであってもよい。表面層 4 の上面は図では平坦なものとして描いたが、凹凸部 2 の形状に沿った形状であってもよい。

上記の図 1 ( a ) 、および ( b ) に示すいずれの例においても、透明基材フィルム 1 は省いてもよい。

また、図 1 ( a ) 、および ( b ) に示すいずれの例においても、凹凸部 2 は、反射防止フィルム 1 の片面にのみ形成されたものに限ることなく、反射防止フィルム 1 の両面に凹凸部 2 が形成されていてもよい。

#### 【 0 0 1 1 】

透明基材フィルム 1 としては、透明性、平滑性を備え、異物の混入のないものが好ましく、また、加工上および製品の使用上の理由で機械的強度があるものが好ましい。さらに、反射防止フィルムにディスプレイの熱が伝わって来るような場合には、耐熱性があるものが好ましい。

#### 【 0 0 1 2 】

一般的に透明基材フィルム 1 として好ましいものは、セルロースジアセテート

、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアセタール、ポリエーテルケトン、ポリメタクリル酸メチル、ポリカーボネート、もしくはポリウレタン等の熱可塑性樹脂のフィルムである。

## 【 0 0 1 3 】

写真用乳剤を塗布した写真用フィルムの場合に、よく用いられるポリエステルは機械強度やコーティング適性の点で好ましい。透明性が高く、光学的に異方性がなく、かつ低屈折率である点では、セルローストリアセテート等が好ましい。透明性と耐熱性を備えた点ではポリカーボネートが好ましい。

## 【 0 0 1 4 】

なお、これらの熱可塑性樹脂のフィルムはフレキシブルで使いやすいが、取り扱い時も含めて曲げる必要が全くなく、硬いものが望まれるときは、上記の樹脂の板やガラス板等の板状のものも使用できる。

厚みとしては、8～1000 $\mu$ m程度が好ましく、25～300 $\mu$ m程度がより好ましい。板状のものの場合には、この範囲を超えてもよい。

## 【 0 0 1 5 】

上記の透明基材フィルム1には、その上面、もしくは上面および下面に形成する層との接着性の向上のために、通常、行なわれ得る各種の処理、即ち、コロナ放電処理、酸化処理等の物理的な処理のほか、アンカー剤もしくはプライマーと呼ばれる塗料の塗布を予め行なって、プライマー層（図示せず。）を形成しておいてもよい。

## 【 0 0 1 6 】

無数の微細凹凸が形成された凹凸部2を有する透明層3は、電離放射線硬化性樹脂組成物の硬化物からなっている。

電離放射線硬化性樹脂組成物としては、凹凸部2を金型を用いたキャストイング法によって形成する際の硬化速度が速く、かつ透明層3の表面の傷付きが起きないよう、硬化後に高い耐擦傷性を有するものが好ましい。

電離放射線硬化性樹脂組成物としては、硬化後の硬度が、J I S K 5 4 0 0

で示す鉛筆硬度試験で「H」以上の硬度を示すものがより好ましい。

また、透明層3の光の屈折率は、反射防止性能を発揮するためには低い方が好ましいが、反射防止フィルムとして長期間使用するには、表面の耐久性、特に耐擦傷性が必要であり、硬度を高くした方が有利になるため、密度を上げて硬度を高くする必要がある。従って、透明層3の光の屈折率としては、1.4～1.7、より好ましくは、1.6以下である。

#### 【0017】

電離放射線硬化性樹脂組成物としては、分子中に重合性不飽和結合または、エポキシ基を有するプレポリマー、オリゴマー、及び／又はモノマーを適宜に混合したものである。電離放射線とは、電磁波又は荷電粒子線のうち分子を重合又は架橋し得るエネルギー量子を有するものを指し、通常は、紫外線又は電子線を用いる。

#### 【0018】

電離放射線硬化性樹脂組成物中のプレポリマー、オリゴマーの例としては、不飽和ジカルボン酸と多価アルコールの縮合物等の不飽和ポリエステル類、ポリエステルメタクリレート、ポリエーテルメタクリレート、ポリオールメタクリレート、メラミンメタクリレート等のメタクリレート類、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエーテルアクリレート、ポリオールアクリレート、メラミンアクリレート等のアクリレート、カチオン重合型エポキシ化合物が挙げられる。

#### 【0019】

電離放射線硬化性樹脂組成物中のモノマーの例としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン系モノマー、アクリル酸メチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸ブトキシエチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸メトキシブチル、アクリル酸フェニル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸エトキシメチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ラウリル等のメタクリル酸エステル類、アクリル酸-2-(N, N-ジエチルアミノ)エチル、アクリル酸-2-(N, N-ジメチルアミノ)

エチル、アクリル酸-2-(N,N-ジベンジルアミノ)メチル、アクリル酸-2-(N,N-ジエチルアミノ)プロピル等の不飽和置換の置換アミノアルコールエステル類、アクリルアミド、メタクリルアミド等の不飽和カルボン酸アミド、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート等の化合物、ジプロピレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート等の多官能性化合物、及び／又は分子中に2個以上のチオール基を有するポリチオール化合物、例えばトリメチロールプロパントリチオグリコレート、トリメチロールプロパントリチオプロピレート、ペンタエリスリトールテトラチオグリコレート等が挙げられる。

#### 【0020】

通常、電離放射線硬化性樹脂組成物中のモノマーとしては、以上の化合物を必要に応じて、1種若しくは2種以上を混合して用いるが、電離放射線硬化性組成物に通常の塗布適性を与えるために、前記のプレポリマー又はオリゴマーを5重量%以上、前記モノマー及び／又はポリチオール化合物を95重量%以下とするのが好ましい。

#### 【0021】

電離放射線硬化性樹脂組成物を硬化させたときのフレキシビリティが要求されるときは、モノマー量を減らすか、官能基の数が1又は2のアクリレートモノマーを使用するとよい。電離放射線硬化性樹脂組成物を硬化させたときの耐摩耗性、耐熱性、耐溶剤性が要求されるときは、官能基の数が3つ以上のアクリレートモノマーを使う等、電離放射線硬化性樹脂組成物の設計が可能である。ここで、官能基が1のものとして、2-ヒドロキシアクリレート、2-ヘキシルアクリレート、フェノキシエチルアクリレートが挙げられる。官能基が2のものとして、エチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレートが挙げられる。官能基が3以上のものとして、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテ

トラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等が挙げられる。

#### 【 0 0 2 2 】

電離放射線硬化性樹脂組成物を硬化させたときのフレキシビリティや表面硬度等の物性を調整するため、電離放射線硬化性樹脂組成物に、電離放射線照射では硬化しない樹脂を添加することもできる。具体的な樹脂の例としては次のものがある。ポリウレタン樹脂、セルロース樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ酢酸ビニル等の熱可塑性樹脂である。中でも、ポリウレタン樹脂、セルロース樹脂、ポリビニルブチラル樹脂等の添加がフレキシビリティの向上の点で好ましい。

#### 【 0 0 2 3 】

電離放射線硬化性樹脂組成物の硬化が紫外線照射により行われるときは、光重合開始剤や光重合促進剤を添加する。光重合開始剤としては、ラジカル重合性不飽和基を有する樹脂系の場合は、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、チオキサントン類、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル等を単独又は混合して用いる。また、カチオン重合性官能基を有する樹脂系の場合は、光重合開始剤として、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族スルホニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、メタセロン化合物、ベンゾインスルホン酸エステル等を単独又は混合物として用いる。光重合開始剤の添加量は、電離放射線硬化性樹脂組成物 1 0 0 重量部に対し、0. 1 ～ 1 0 重量部である。

#### 【 0 0 2 4 】

電離放射線硬化性樹脂組成物には、次のような有機反応性ケイ素化合物を併用してもよい。

#### 【 0 0 2 5 】

有機ケイ素化合物の 1 は、一般式  $R_m Si (OR')_n$  で表せるもので、R および R' は炭素数 1 ～ 1 0 のアルキル基を表し、R の添え字 m と R' の添え字 n とは、各々が、 $m + n = 4$  の関係を満たす整数である。

#### 【 0 0 2 6 】

具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ- i s o

ープロポキシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシラン、テトラ-*n*-ブトキシシラン、テトラ-*sec*-ブトキシシラン、テトラ-*tert*-ブトキシシラン、テトラペンタエトキシシラン、テトラペンター-*iso*-プロポキシシラン、テトラペンター-*n*-プロポキシシラン、テトラペンター-*n*-ブトキシシラン、テトラペンター-*sec*-ブトキシシラン、テトラペンター-*tert*-ブトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルメトキシシラン、ジメチルプロポキシシラン、ジメチルブトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン等が挙げられる。

## 【0027】

電離放射線硬化性樹脂組成物に併用し得る有機ケイ素化合物の2は、シランカップリング剤である。

## 【0028】

具体的には、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメトキシシラン、*N*- $\beta$ -(*N*-ビニルベンジルアミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルメトキシシラン・塩酸塩、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、アミノシラン、メチルメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、ビニルトリス( $\beta$ -メトキシエトキシ)シラン、オクタデシルジメチル[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アンモニウムクロライド、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン等が挙げられる。

## 【0029】

電離放射線硬化性樹脂組成物に併用し得る有機ケイ素化合物の3は、電離放射線硬化性ケイ素化合物である。

具体的には、電離放射線の照射によって反応し架橋する複数の官能基、例えば

•



## 【 0 0 3 2 】

その他、電離放射線硬化性樹脂組成物に併用し得る有機ケイ素化合物としては、3-（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-（メタ）アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等の（メタ）アクリロキシシラン化合物等が挙げられる。

## 【 0 0 3 3 】

透明層 3 の上面に形成する光の波長以下のピッチの微細凹凸 2 の形状としては、図 1 および図 2（a）に例示するような、断面の上縁の微細凹凸 2 の形状が正弦曲線のもの以外にも、図 2（b）に示すような断面の頂部 2 a が円弧状で、立ち上がり部分 2 b が直線状であり、上へ行くほどすばまった形状のもの、図 2（c）に示すような三角波状のもの、もしくは図 2（d）に示すような矩形波状のものがある。

## 【 0 0 3 4 】

これらのうちでも、場所により深さが変動する、図 2（a）、（b）および（c）の断面形状のものが好ましく、このような断面形状のものを使用すると、透明層 3 の厚み方向の位置により、光の屈折率が変化する性質が付与される。

## 【 0 0 3 5 】

また、これらのうち、図 2（d）に示すものは、どの高さの部分でも水平切断面の面積が変わらないので、透明層 3 が占める割合が同じであり、波の上の方と下の方とで光の屈折率が変わらない。ただ、ピッチや波の幅を決めることにより、一定でかつ所定の値の屈折率を有する層を形成することができる。

このほか、上すばまりでない図 2（e）に示すような形状もあり得るが、型を利用して製造する際に、離型が難しく、好ましくない。

## 【 0 0 3 6 】

これらの断面形状を持つ透明層 3 を、凹凸部 2 のある側から観察するとき、微細凹凸の配列としては、図 3（a）に斜視図で示すように、凹部に注目すれば、平行な溝 5（凸部に注目すれば平行な仕切り 6）を形成したものと、図 3（b）もしくは（c）に上方から見た図（同心円は等高線を示す。）で示すように、平面的に並べて配列して形成したものとが有り得る。

いずれのタイプのものも、反射防止性を有するが、図 3 (a) に示すような溝状のタイプのものは方向性を有するために、入射光の方向によって反射率が変わり得る。これに対し、図 3 (b) もしくは (c) に示すような二次元に配列した形状のものは方向性が事実上無く、好ましい。

#### 【 0 0 3 7 】

凹凸部 2 の形状自体には種々のものがあるにせよ、断面形状に表れる凹凸の波のピッチ (= 周期) は、光の波長以下の微細なものであり、300 nm 以下が好ましい。下限は特にないが、型の精度を考慮すると 100 nm 以上であることが好ましい。

#### 【 0 0 3 8 】

凹凸部の波の高低差が大きい方が、反射率が低くなり、反射防止効果があるため、高低差で 100 nm 以上であることが好ましい。上限は特に無いが、通常のピッチである 200 nm ~ 300 nm を想定すると、ピッチの値の 50 % ~ 200 % 程度であることが好ましく、100 nm ~ 600 nm 程度である。

#### 【 0 0 3 9 】

電離放射線硬化性樹脂組成物を用いて、透明層 3 の上面に微細凹凸からなる凹凸部を形成するには、例えば、透明層 3 を塗布形成する際に、凹凸を有する型付け用フィルムで塗膜を被覆したまま硬化させるか、形成された塗膜に型付け用ロール等の型付け手段を、必要に応じて加熱しつつ押し付けて行なうか、あるいは、剥離面に凹凸を有する剥離性基材上に塗布形成して透明層 3 を転写し得る転写フィルムを作成し、その転写フィルムを用いて転写する等の方法が採れる。

#### 【 0 0 4 0 】

より好ましい形成方法は次の通りである。

まず、適当な基材に感光性樹脂を積層したものを準備し、これにレーザー光干渉法により露光を行なう。レリーフホログラム製造用として市販されているフィルム付きの感光材を利用することができる。露光は、レーザー光を 2 ないしそれ以上に分割して干渉させることによって行ない、ピッチが光の波長以下の硬化部と未硬化部とを得る。露光後、感光性樹脂の種類に応じた現像法、通常は特定の溶剤による未硬化部分の除去により、現像を行なって、ピッチが光の波長以下の

無数の微細凹凸が形成された凹凸型面を有する原型を得る。

【0041】

得られた原型は、凹凸を形成しやすくするために、比較的分子量の小さい高分子からなっているため、溶剤に対する耐久性も不十分であり、また、もろいため、この原型を何度も使用して複製を行なうことは好ましくない。

そこで、原型にニッケル等の金属でめっきを行なって、第1の金属製の型を形成し、この第1の金属製の型を使用するか、または第1の金属製の型にめっきを行なって、第2の金属製の型を幾つか形成し、得られた第2の金属製の型を使用して複製を行なう事が好ましい。なお、これら金属製の型を金属製スタンパーと言うことが多い。

より好ましくは、このようにして得られた型面の形状をロール面に形成し、必要に応じて、殖版（同一版面上に多面付けにすること）した型ロールや型面の形状をロールの面長方向および円周方向に、連続的に形成した型ロールを使用するとよい。

【0042】

なお、型面の形状を複製する際に、原型と第2の金属製の型とは同形状であり、原型と第1の金属製の型とは互いに逆型形状の関係となる。また反射防止フィルムの微細凹凸の形状と、それを製造するための型上の型面の微細凹凸の形状とは逆型形状となる。従って、反射防止フィルムとして欲しい形状が得られるよう、必要なら更に、めっきによる金属型の形成を加えて、微細凹凸の形状を逆転させるとよい。ただし、微細凹凸の断面形状が正弦曲線のような場合には、元の型形状と逆型形状の違いがない例外的な場合もある。

以下の説明で用いる型の型面の微細凹凸形状としては、上記のような例外を除き、反射防止フィルムに、得たい微細凹凸形状が得られるよう、逆型形状に形成されているものとする。

【0043】

図4は、型ロールを用いて、反射防止フィルムを連続的に製造するための装置10を使用して製造する様子を示すものである。

図4において、透明基材フィルム1は、図中向かって左側上方より巻き出され

、ニップロール11aと型ロール12の間に導かれ、型ロール12の上側を半周した後、ニップロール11bとの間を通過して、向かって右側方向に排出される。

型ロール12は型ロール12内に矢印で示す時計回り方向に回転するよう駆動されており、ニップロール11a、および11bは、型ロールの回転に合わせて連れまわり（いずれも回転方向はロール内に矢印で示す。）するよう構成されている。また、透明基材フィルム1の巻き出し側にはブレーキが設置され、排出側に設置された巻き上げモータとにより、走行時の張力の調整が可能である。また、両ニップローラ11a、および11bの間では、張力が一定に保たれている。

#### 【0044】

型ロール12の真下には、ダイヘッド13が設置されており、ダイヘッド13は内部に液溜め14、上方にスリット15を有し、パイプ16を経由して、外部より電離放射線硬化性樹脂組成物17が供給されるよう構成されている。

スリット15からは透明基材フィルム1の走行に合わせて、必要量の電離放射線硬化性樹脂組成物17が上方に押出され、型ロール表面に塗付され、型ロール12の凹部12a内にも電離放射線硬化性樹脂組成物17が充填され、ニップロール11aと型ロールとの間を通るときに、塗付量が規制される。

#### 【0045】

型ロール12の上方には、電離放射線照射装置18が設置されており、照射装置18の下を通る際に電離放射線が照射され、透明基材フィルム1上の電離放射線硬化性樹脂組成物が架橋硬化し、透明層3と透明基材フィルム1とが接着する。

この後、硬化した透明層3を透明基材フィルムと共に、巻き取る。

#### 【0046】

なお、透明基材フィルム1をラミネートするときは、型ロール表面の凹部12aが少なくとも埋まっており、埋めた電離放射線硬化性樹脂組成物の露出面に透明基材フィルムが接していれば足りるが、透明基材フィルムを使用しないときは、電離放射線硬化性樹脂組成物が型面上で連続した皮膜を生成するよう、十分な量の電離放射線硬化性樹脂組成物を適用するとよい。

なお、図示の例では型ロール12に電離放射線硬化性樹脂組成物を適用するようしており、この方が好ましいが、ラミネート時の気泡の抱き込みを防止できるのなら、電離放射線硬化性樹脂組成物を、透明基材フィルム1側に適用した後、型ロール12に接触させてもよい。

## 【0047】

型ロール12の表面に電離放射線硬化性樹脂組成物を塗布した後、必要ならドクタリングを施してもよい。

上記において、電離放射線としては、通常、紫外線、もしくは電子線を用いるが、これら以外であってもよい。また、照射する場所は上方の一個所に限定することはなく、塗付直後から、ニップロール11bを通過するまでの任意の位置に所望の個数の電離放射線照射装置を設置して照射を行なってもよい。また、型ロール12の周囲で、十分な場所が確保できない場合には、ニップロール11bを出た後の位置に更に電離放射線照射装置を設置して照射を行なってもよい。

## 【0048】

電離放射線照射により、電離放射線硬化性樹脂組成物17が硬化するとともに、透明基材フィルム1との間の接着力が生じるので、その後、透明基材フィルム1ごと剥離することにより、透明基材フィルム1上に硬化した電離放射線硬化性樹脂組成物からなる透明層3が積層しており、かつ透明層3の表面に、型面の微細凹凸形状が反映した微細凹凸を有する反射防止フィルムが得られる。

## 【0049】

なお、透明基材フィルムを伴わない反射防止フィルムを得るには、透明基材フィルムのラミネートを省いて行なう方法もあるが、透明基材フィルム1の電離放射線硬化性樹脂組成物を適用する側の表面に剥離性を与えておき、型面から透明層を剥離すると同時に透明基材フィルム1を分離してしまうか、あるいは先に透明基材フィルム1のみ剥離した後に透明層3を剥離するか、もしくは共に剥離後に透明基材フィルム1を剥離することによっても、透明基材フィルム1を伴わない反射防止フィルムとすることができる。透明基材フィルム1を工程中に使用した方が、透明層3の厚みの規制がしやすく、空中の塵埃の影響も回避できるので好ましい。

## 【0050】

本発明の反射防止フィルム1は、微細凹凸2が表面に露出したままでも、充分効果を発揮するが、不用意な接触による傷付きや汚染を防止する意味で、透明層3よりも光の屈折率が低い樹脂組成物からなる層4を微細凹凸2上に積層しておくことが好ましい。

## 【0051】

層4をフッ素系樹脂もしくはシリコン系樹脂の素材で形成すると、いずれも光の屈折率が1.3～1.4であるため、電離放射線硬化性樹脂組成物の硬化物からなる透明層3の一般的な屈折率（アクリレート系の樹脂組成物の硬化物であり、光の屈折率は1.5以上である。）よりも低いので好ましく、なお、これら素材の水との接触角が100度以上あるため、防汚性も有していて好ましい。

上記のフッ素系樹脂もしくはシリコン系樹脂等の使用によって、層4に特別の機能を持たせる必要性が低いときは、下層の透明層3との接着を考慮して選択したフッ素系樹脂・シリコン系樹脂以外の熱可塑性樹脂を用いて層4を構成してもよい。

## 【0052】

これらの素材は、蒸着等の乾式工程、もしくは通常のコーティングのような湿式工程のいずれによって形成してもよい。あるいは、透明層3に微細凹凸を与えるための型面に予め塗付しておき、その上から電離放射線硬化性樹脂組成物を適用することにより、積層する方法も採れる。

または、上記のフッ素系樹脂もしくはシリコン系樹脂を、透明層3を形成するための電離放射線硬化性樹脂組成物と混合して、透明層を形成する際に、これらフッ素系樹脂もしくはシリコン系樹脂をブリードアウトさせることによってよい。

## 【0053】

本発明の反射防止フィルムは、上記の構成に加えて、使用時の塵埃の付着を防止するための帯電防止処理や、反射防止フィルムを適用する際の便を考慮して、微細凹凸2を有するのとは反対側に粘着加工を施す等を行なってもよい。

## 【0054】

帯電防止処理は、具体的には帯電防止剤や導電性微粒子を適用することにより行なえ、透明層 3 や表面層 4 をコーティングにより形成する際には、用いる塗料組成物中に混合して適用するとよい。

あるいは、帯電防止処理は、帯電防止剤単体を透明層 3 上に塗付することによって行なってもよい。

透明層 3 の下層に、もしくは透明基材フィルム 1 を伴うときは、基材フィルム 1 と透明層 3 との間に、導電性微粒子を含んだ塗料組成物を用いて形成した導電性層もしくは金属酸化物薄膜を形成することにより、帯電防止処理を行なってもよい。

#### 【0055】

粘着加工は、ポリアクリル酸エステルやゴム系の粘着剤を直接塗付してもよいが、通常は、離型紙に粘着剤を塗付したものをラミネートすることによって適用し、離型紙は、粘着剤が露出して不用意に接着したり、塵埃が付着するのを防止する意味で、使用するまでの間、貼ったままにしておくといよい。

粘着剤層の厚みとしては、20～40  $\mu\text{m}$  程度が好ましい。

#### 【0056】

本発明の反射防止フィルムは、図 5、および図 6 に示すように、ディスプレイ関係の用途が広い。

図 5 は、偏光板に適用した例を示す断面図で、表面層 2 2 a、偏光層 2 2 b、および裏面層 2 2 a' とが順に積層してなる三層構成の偏光板 2 2 の上面に反射防止フィルム 2 1 が積層されて、反射防止性の偏光素子 2 0 が得られる。

この場合、表面層 2 2 a を基材として、その上に直接に透明層 3 を積層してもよいが、上記の三層構成の偏光板 2 2 の上に、先に説明した粘着加工済の反射防止フィルムを積層するのが実用上、便利である。

#### 【0057】

上記のように偏光板 2 2 の上面に反射防止フィルム 2 1 を積層した反射防止性偏光板は、液晶ディスプレイに適用すると価値が高い。

図 6 は、透明電極を内面に有する相対する二枚のガラス板間に液晶がはさんである液晶パネル 2 3 の上面（＝観察側の面）の上に、上記の反射防止性偏光板 2

0 が反射防止フィルム 2 1 側が外側を向くようにして積層されており、液晶パネル 2 3 の下面には、通常の偏光板 2 2 が積層してある。

このように構成すると、液晶ディスプレイの表面における外光の反射が防止されるので、照明や太陽光等の外光が避けられない環境下でも、外光が反射して、液晶ディスプレイの表示内容の視認性が低下することがない。

#### 【 0 0 5 8 】

本発明の反射防止フィルムは、このほか、C R T（陰極線管）ディスプレイ、もしくはプラズマディスプレイ等のディスプレイの表面に積層するか、もしくは観察側に配置しても、ディスプレイ表面における外光の反射を抑制し、表示画像の視認性の低下を防止することができる。

また、本発明の反射防止フィルムは、金属、ガラスもしくはその他の光沢面を有する建材の表面に適用して、不用意な光の反射が起きることを防止することができ、通行する車両や人の妨げになることを解消すると共に、それらが元来有する外観の視認性が抑制されるのを防止することができる。

#### 【 0 0 5 9 】

##### 【実施例】

##### （実施例 1）

直径 7 6 m m のガラス基板上に感光性樹脂をスピナを用いて塗付したものを感光材として用い、アルゴンレーザー（波長 3 5 1 n m）を用いたレーザー干渉露光装置で、三方向より入射角度 4 0 度で露光を行ない、露光後、溶剤現像を行ない、感光性樹脂が硬化した樹脂上に、縦横に整列した微細な凹凸を有する原型を得た。

得られた原型上の凹凸のピッチは 2 8 0 n m、凹凸の高低差は 2 0 0 ～ 2 5 0 n m であった。

#### 【 0 0 6 0 】

上記で得られた原型の型面に無電解めっきを行ない、続いてニッケルめっきを行なって、厚み 1 0 0  $\mu$  m の複製型を得る工程を繰り返して実施し、各々で得られた複製型を多面付けし、幅 5 0 0 m m、長さ 9 8 0 m m の大版の型を得た。

この大版の型を直径 3 0 0 n m（円周 9 8 0 n m）のロールに貼付けて、型口

ールを得た。

なお、ここで、継ぎ目が1mm以上間隔があると、電離放射線硬化性樹脂組成物が詰まって、剥離しにくくなるので、溶接により隙間を無くした。

#### 【0061】

アクリレート系紫外線硬化性樹脂（日本合成ゴム（株）製、品番；Z9009、硬化後の光の屈折率1.59）を用い、ただし、脱泡および型形状の再現性の観点から、温度管理により、粘度を100～2000cps.の間になるよう調整し、透明基材フィルムとしては、易接着ポリエステル樹脂フィルム（東洋紡（株）製、A4300、厚み125μm）を用い、図4を引用して説明した装置を用いて、型ロールに紫外線硬化性樹脂を塗布し、透明基材フィルムをラミネートした後、紫外線を照射して紫外線硬化性樹脂を硬化させ、その後、透明基材フィルムごと剥離して、紫外線硬化性樹脂が硬化した皮膜の表面に微細な凹凸が形成された反射防止フィルムを得た。

#### 【0062】

##### （実施例2）

実施例1で得られた反射防止フィルムの硬化皮膜上の微細な凹凸上に、フッ素樹脂系の表面コーティング液をディッピング法によって、塗付し、乾燥させて反射防止フィルムを得た。

このものの表面に指紋を付けた後、綿を用いて拭ったところ、拭き取りによる指紋の除去ができた。

#### 【0063】

##### （実施例3）

実施例1で用いたのと同じ易接着ポリエステル樹脂フィルム上に、ATO（アンチモンドープした酸化インジウム・錫）の超微粒子を含む塗料（神東塗料（株）製、ATO超微粒子塗料）を塗布したものを使用した以外は、実施例1と同様にして、反射防止フィルムを得た。

#### 【0064】

##### （比較例）

実施例1で使用した型ロールをエンボス版として用い、ポリカーボネート樹脂

フィルム（厚み  $130\mu\text{m}$ ）上に加熱エンボスを行なって凹凸を形成し、反射防止フィルムを得た。

【0065】

上記の実施例1～3、および比較例で得られた反射防止フィルムの平均反射率、鉛筆硬度、電荷減衰を測定した結果を表1に示す。

なお、平均反射率は、（株）島津製作所社製、MPC-3100にて、波長が  $380\sim 780\text{nm}$  の範囲内での平均反射率を測定したものであり、鉛筆硬度は、理学工業社製、鉛筆硬度試験機、EP-001を用いて行なったものであり、電荷減衰は、穴戸商会社製、静電測定器（Static Honestmeter TYPE H-0110）を使用して測定したものである。

【0066】

【表1】

	平均反射率	鉛筆硬度 (JIS K 5400による)	電荷減衰
実施例1	0.5%	H	—
実施例2	0.5%	H	—
実施例3	1.3%	H	4秒
比較例	6%	B	—

【0067】

【発明の効果】

請求項1の発明によれば、電離放射線硬化性樹脂組成物の硬化物からなる透明層の表面に、光の波長以下のピッチの無数の微細凹凸が形成された凹凸部を有する構造としたため、賦型により容易に、しかも短時間で製造でき、腐食の問題もなく、可視光域で反射率が一定した反射防止フィルムを提供できる。

請求項2の発明によれば、請求項1の発明の効果に加え、透明層が透明基材フィルムで裏打されているので、より強固で、平面性にすぐれた反射防止フィルムを提供できる。

請求項3の発明によれば、請求項1または請求項2の発明の効果に加え、表面

の鉛筆硬度がH以上と高く、傷付きにくい反射防止フィルムを提供できる。

請求項4の発明によれば、請求項1～請求項3いずれかの発明の効果に加え、さらに表面に透明層よりは屈折率の低い層が積層されているので、表面の耐久性や防汚性に優れた反射防止フィルムを提供できる。

請求項5の発明によれば、請求項1～請求項4いずれかの発明の効果に加え、帯電防止性が付与されているので、塵埃の付着が少ない反射防止フィルムを提供できる。

請求項6の発明によれば、偏光板に請求項1～請求項5いずれかの発明の反射防止フィルムの効果を加味した偏光素子を提供できる。

請求項7の発明によれば、請求項1～請求項5いずれかの発明の反射防止フィルムの効果、または請求項6の発明の偏光素子の効果を加味した表示装置を提供できる。

請求項8の発明によれば、電離放射線硬化性樹脂組成物を金型を用いて賦型し、電離放射線の照射により硬化させる極めて効率的な方法で反射防止フィルムを製造し得る。

請求項9の発明によれば、請求項8の発明の効果に加え、透明基材フィルムを剥離性としておくことにより、透明層のみで構成される反射防止フィルムを効率的に製造し得る。

請求項10の発明によれば、請求項8の発明の効果に加え、透明基材フィルムと透明層とが積層した、より強固で平面性に優れた反射防止フィルムを効率的に製造し得る。

請求項11の発明によれば、請求項8～請求項10のいずれかの発明の効果を加味し、精密で所望の性能を有する反射防止フィルムを確立された手法により安定に製造し得る。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

反射防止フィルムの積層構造を示す断面図である。

##### 【図2】

反射防止フィルムの表面の微細凹凸の形状例を示す断面図である。

【図 3】

凹凸の配置を示す図である。

【図 4】

製造装置を示す図である。

【図 5】

偏光板への適用例を示す断面図である。

【図 6】

液晶パネルへの適用例を示す断面図である。

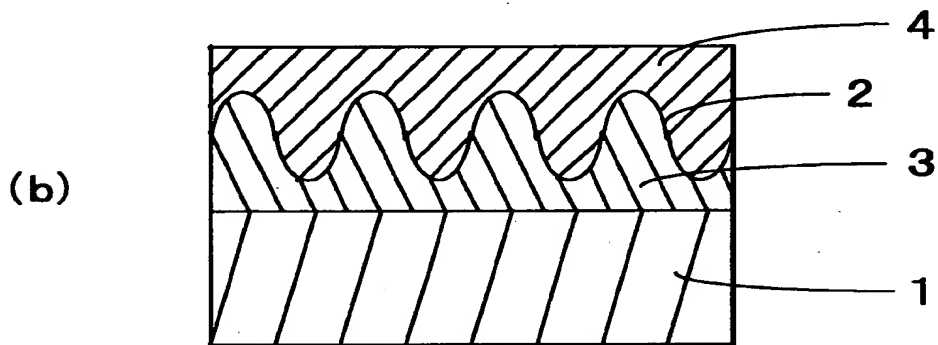
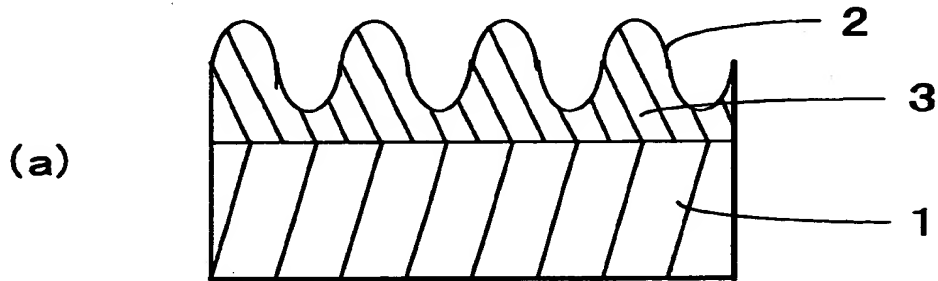
【符号の説明】

- |     |               |
|-----|---------------|
| 1   | 反射防止フィルム      |
| 2   | 凹凸部           |
| 3   | 透明層           |
| 4   | 表面層           |
| 1 1 | ニップロール        |
| 1 2 | 型ロール          |
| 1 3 | ダイヘッド         |
| 1 4 | 液溜め           |
| 1 5 | スリット          |
| 1 6 | パイプ           |
| 1 7 | 電離放射線硬化性樹脂組成物 |
| 1 8 | 電離放射線照射装置     |
| 2 0 | 反射防止偏光板       |
| 2 1 | 反射防止フィルム      |
| 2 2 | 偏光板           |
| 2 3 | 液晶パネル         |

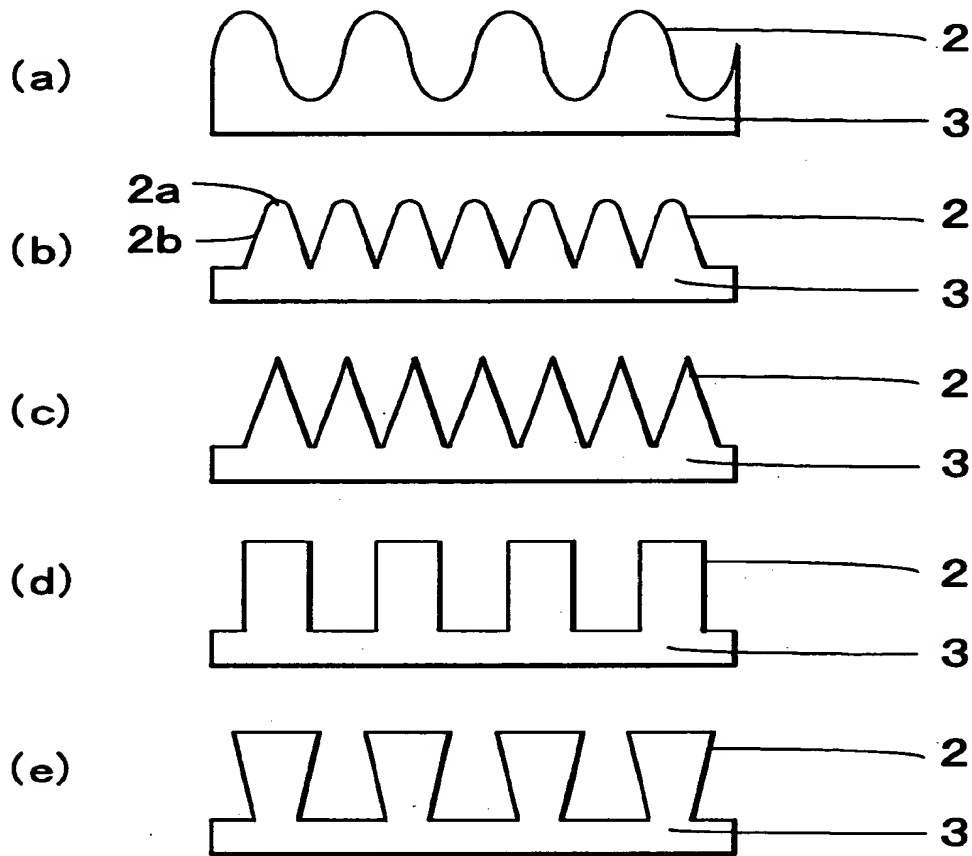
【書類名】

図面

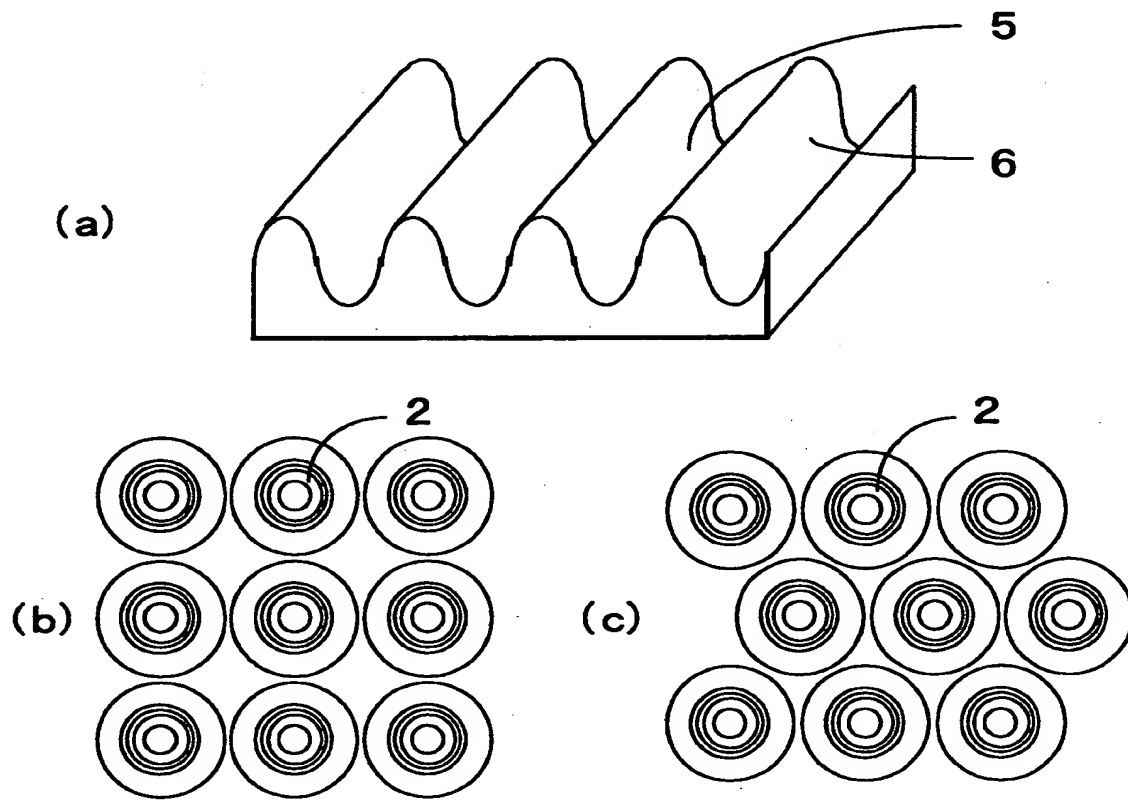
【図 1】



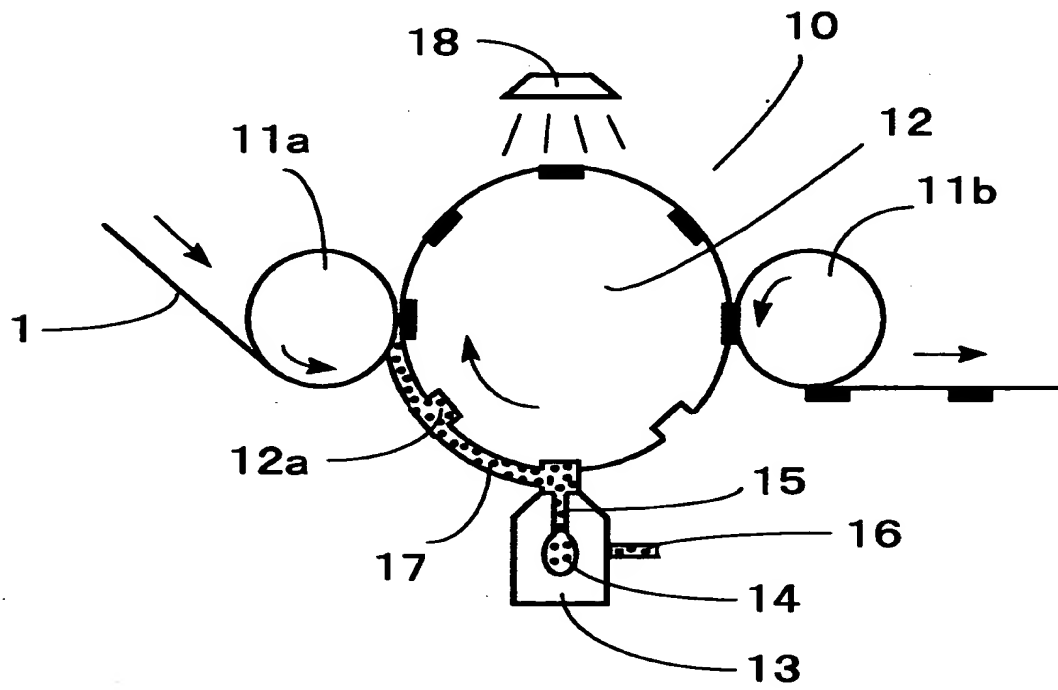
【図2】



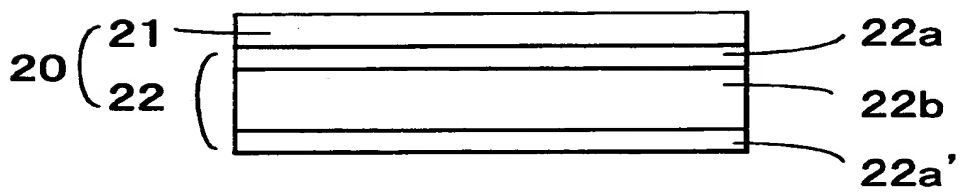
【図 3】



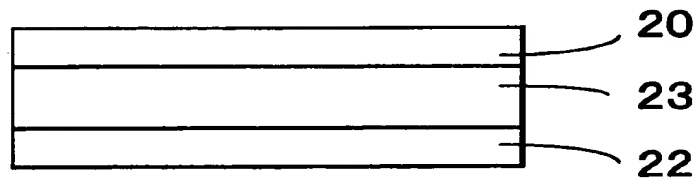
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来の多層反射防止フィルムが、透明導電性薄膜および低屈折率層形成に時間がかかり、加工速度が遅かった点、透明導電性薄膜の耐腐食性が十分でなかった点、および可視光全域での反射率が一定しない点を解消しようとするものである。

【解決手段】 電離放射線硬化性樹脂組成物の硬化物からなる鉛筆硬度がH以上の透明層2の一方の側の面に、光の波長以下のピッチの無数の微細凹凸が形成された凹凸部2を有し、反対面に、必要に応じて透明基材フィルム1を有し、さらに、好ましくは微細凹凸上に透明層より屈折率の低い被覆層が積層された構造として課題を解決した。

【選択図】 図1

特2000-074347

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-074347
受付番号	50000318148
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成12年 3月17日

### <認定情報・付加情報>

【提出日】 平成12年 3月16日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002897]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号  
氏 名 大日本印刷株式会社